



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>H01M 2/16, 4/02</b>	A1	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 96/20504</b> (43) Date de publication internationale: 4 juillet 1996 (04.07.96)
---	----	---

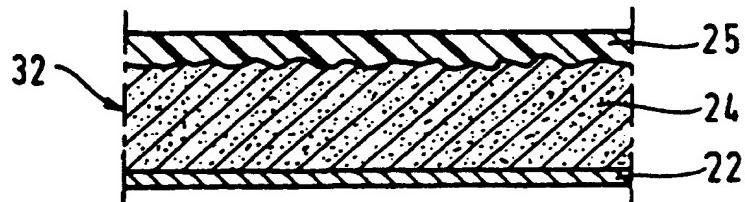
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR95/01742	(81) Etats désignés: JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Date de dépôt international: 27 décembre 1995 (27.12.95)	<b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>
(30) Données relatives à la priorité: 94/15790 28 décembre 1994 (28.12.94) FR	
(71) Déposant ( <i>pour tous les Etats désignés sauf US</i> ): SAFT [FR/FR]; 156, avenue de Metz, F-93230 Romainville (FR).	
(72) Inventeurs; et	
(75) Inventeurs/Déposants ( <i>US seulement</i> ): ANDRIEU, Xavier [FR/FR]; 13, rue des Noyers, F-91220 Bretigny-sur-Orge (FR). JOSSET, Laurence [FR/FR]; Résidence de l'Aunaie des Joncs, 6, rue Aristide-Briand, F-91530 Saint-Chéron (FR).	
(74) Mandataires: HUMBERT, Marie-Anne etc.; Sospi, 14-16, rue de la Baume, F-75008 Paris (FR).	

(54) Title: BIFUNCTIONAL ELECTRODE FOR AN ELECTROCHEMICAL GENERATOR OR SUPERCAPACITOR, AND METHOD FOR MAKING SAME

(54) Titre: ELECTRODE BIFONCTIONNELLE POUR GENERATEUR ELECTROCHIMIQUE OU SUPERCONDENSATEUR ET SON PROCEDE DE FABRICATION

## (57) Abstract

An electrode for an electrochemical generator or a supercapacitor with a non-aqueous liquid electrolyte. The electrode (32) includes a first electronically conductive porous layer (24) comprising at least one first surface coated with a second microporous layer (25) made of polymeric material and produced by coagulating the polymer from a solution thereof impregnated into said first surface.



## (57) Abrégé

La présente invention a pour objet une électrode pour générateur électrochimique ou supercondensateur à électrolyte liquide non-aqueux, électrode (32) comprenant une première couche poreuse électroniquement conductrice (24), ladite première couche comportant au moins une première face recouverte d'une deuxième couche microporeuse (25) constituée d'un matériau polymère, caractérisée en ce que ladite deuxième couche est réalisée par coagulation dudit polymère à partir d'une solution dudit polymère imprégnant ladite première face.

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publient des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brésil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizstan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LJ	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lithuanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

Electrode bifonctionnelle pour générateur électrochimique ou supercondensateur et son procédé de fabrication

La présente invention concerne une électrode bifonctionnelle pour générateur électrochimique ou 5 supercondensateur. Elle s'étend en outre à son procédé de fabrication.

Les électrodes des générateurs électrochimiques et des supercondensateurs classiques sont séparées par une couche d'un matériau isolant poreux qui est imprégné d'électrolyte. 10 Ce séparateur constitue un composant indépendant, généralement disponible commercialement, qui est assemblé avec les autres composants lors du montage de l'élément électrochimique (générateur ou supercondensateur). Il doit donc posséder une tenue mécanique intrinsèque suffisante 15 pour être manipulable et résister aux contraintes d'une fabrication industrielle automatisée. Ces composants présentent l'inconvénient d'être coûteux et de n'être pas spécifiquement adaptés au type de générateurs dans lequel ils sont utilisés. Les séparateurs classiques limitent 20 l'amélioration des performances des générateurs électrochimiques et des supercondensateurs.

Afin de faciliter l'assemblage des composants, on a proposé d'utiliser un séparateur supporté par une électrode. La feuille poreuse servant de séparateur peut être 25 préalablement fabriquée, puis rapportée sur l'électrode par un moyen mécanique comme le laminage ou la coextrusion avec le métal de l'électrode (EP-0 219 190 et EP-0 243 653), ou bien par une méthode chimique comme l'utilisation d'un adhésif (EP-0 195 684). L'opération est délicate à mettre en 30 oeuvre pour éviter d'endommager le séparateur, ce qui exige un séparateur épais et de bonne tenue mécanique. En outre l'adhérence obtenue est imparfaite et les risques de décollement sont importants si l'électrode subit des variations dimensionnelles.

Le séparateur peut aussi être directement formé sur l'électrode qui lui sert de support.

Par exemple, une méthode consiste à déposer sur l'électrode le matériau du séparateur sous la forme d'une 5 couche continue qui est rendue poreuse au cours d'une opération ultérieure, habituellement grâce à un additif porophore ajouté dans le matériau. Les demandes de brevet européen EP-0 143 566 et EP-0 146 246 décrivent une électrode de lithium métallique sur laquelle est déposée une 10 couche d'un matériau protecteur non-poreux, par exemple par laminage ou extrusion. Ce matériau est ensuite rendu poreux par réaction avec l'un des composants de l'électrode ou grâce à la présence d'un additif. Cette méthode implique plusieurs opérations et l'utilisation d'additifs porophores 15 dont le choix est limité par leur élimination complète ou par leur compatibilité avec les composants et les conditions de fonctionnement de l'élément électrochimique.

D'autres méthodes permettent de déposer directement une couche poreuse sur une électrode de métal massif. La 20 demande de brevet européen EP-0 143 562 décrit le dépôt d'une couche poreuse sur une électrode en lithium à partir d'une solution qui est ensuite évaporée. Selon d'autres méthodes, le dépôt du monomère en solution peut être suivi de sa polymérisation *in situ*.

Les brevets américains US-4,885,007 et US-4,524,509 25 décrivent une méthode permettant d'envelopper des électrodes de plomb par un séparateur microporeux. Cette méthode consiste à tremper les électrodes dans une solution de revêtement contenant un polymère et une charge, puis à 30 effectuer un séchage à l'air. L'ensemble de ces opérations est renouvelé plusieurs fois pour obtenir un séparateur d'une épaisseur suffisante. Cette méthode nécessitent de nombreuses manipulations

Le brevet américain US-3,023,261 décrit une méthode pour réaliser un ensemble électrode-séparateur pour accumulateurs à électrolyte alcalin aqueux. Les électrodes sont immergées dans une solution contenant une résine synthétique insoluble dans l'eau et un polymère gonflant dans l'eau, puis un lavage à l'eau est effectué afin d'éliminer toute trace du solvant. Le polymère gonflant dans l'eau est destiné à permettre l'accès de l'électrolyte vers l'électrode. Il est conseillé d'utiliser la quantité maximale de ce polymère sans compromettre la tenue mécanique du séparateur. Les caractéristiques du séparateur obtenu dépendent essentiellement du choix et de la teneur en polymère gonflant dans l'eau.

Les méthodes connues réalisant la mise en forme du séparateur directement sur l'électrode permettent d'améliorer l'adhérence entre le séparateur et l'électrode. Mais ces méthodes comportent de nombreuses étapes et mettent souvent en jeu des additifs de mise en forme dont les effets sur le fonctionnement de l'élément électrochimique peuvent être indésirables.

La présente invention a pour but de proposer une électrode incluant en outre la fonction de séparateur dont la fabrication soit plus simple et plus facile que par les méthodes connues.

L'objet de la présente invention est une électrode pour générateur électrochimique ou supercondensateur à électrolyte liquide non-aqueux, électrode comprenant une première couche poreuse électroniquement conductrice, ladite première couche comportant au moins une première face recouverte d'une deuxième couche microporeuse constituée d'un matériau polymère, caractérisée en ce que ladite deuxième couche est réalisée par coagulation dudit polymère à partir d'une solution dudit polymère imprégnant ladite première face.

L'électrode selon l'invention remplit donc simultanément la fonction de siège de la réaction électrochimique, qui met en jeu la matière active contenue dans la première couche, et la fonction de séparateur assurée par la deuxième couche microporeuse qui s'imprègne de l'électrolyte liquide introduit dans le générateur ou le supercondensateur. La première et la deuxième couches sont ainsi étroitement liées l'une à l'autre, ce qui leur permet d'accompagner toute variation dimensionnelle de l'électrode au cours du cyclage.

De préférence encore, le volume poreux de ladite deuxième couche est compris entre 30% et 95%. Une porosité supérieure à 95% affecte la tenue mécanique du séparateur, mais si la porosité est insuffisante la deuxième couche introduira une résistance trop élevée en série.

De préférence, l'épaisseur de ladite deuxième couche est comprise entre 10 $\mu\text{m}$  et 100 $\mu\text{m}$ . Si l'épaisseur de la deuxième couche est trop faible, la répartition de matière sera inhomogène et la tenue mécanique du séparateur sera insuffisante (risque de perforation). L'augmentation de l'épaisseur de la deuxième couche au-delà de 100 $\mu\text{m}$  n'améliore pas les performances du générateur, mais conduit à une diminution de la capacité volumique par un accroissement du volume occupé par le séparateur.

Les polymères constituant ladite deuxième couche sont choisis pour leur résistance aux conditions de fonctionnement et leur inertie chimique vis à vis des composants du générateur électrochimique ou du supercondensateur.

Selon une première variante de réalisation, ladite deuxième couche est constituée d'un matériau polymère choisi

parmi le polyfluorure de vinylidène (PVDF), le polychlorure de vinyl (PVC), le polyméthacrylate de méthyle, le triacétate de cellulose (CA), une polysulfone, un polyéther, une polyoléfine comme le polyéthylène (PE), l'oxyde de 5 polyéthylène (PEO), le polypropylène (PP), et leurs copolymères.

Selon une deuxième variante de réalisation, ladite deuxième couche est constituée d'un matériau polymère qui est un alliage du polyfluorure de vinylidène PVDF ( $\text{CH}_2\text{-CF}_2$ ) 10 avec un polymère choisi parmi une polysulfone, le polyméthacrylate de méthyle, la polyvinylpyrrolidone, et les copolymères de polyfluorure de vinylidène et de polytétrafluoréthylène (PTFE), de polyfluorure de vinylidène et d'hexafluorure de propylène, de polyacétate de vinyl 15 (PVAC) et d'alcool polyvinyle (APV). Le PVDF possède une grande résistance mécanique et de bonnes caractéristiques électrochimiques, et ses alliages ont une grande résistance à la fatigue et à l'abrasion

Dans certains cas il est nécessaire d'ajouter un agent 20 mouillant dans la deuxième couche à raison de moins de 10% en poids de polymère. Cet agent permet d'améliorer la pénétration et la répartition de l'électrolyte dans le séparateur.

Selon une forme d'exécution de l'invention, ladite 25 deuxième couche est constituée d'un matériau polymère réticulé. Ainsi la structure du polymère est rendue plus rigide, et lorsque le matériau s'imprègne d'électrolyte son gonflement reste faible.

La première couche de l'électrode est réalisée de 30 manière connue en fonction du type de générateur ou de supercondensateur que l'on souhaite obtenir.

Lorsque la tenue mécanique de la première couche est insuffisante, ou bien que cette première couche n'est pas suffisamment conductrice, l'électrode selon l'invention comprend en outre un support conducteur de courant. Ce 5 support peut être constitué par exemple par un feuillard métallique, un métal déployé, une grille ou un tissu métallique.

Selon une première forme d'exécution de l'invention, ledit support est situé au contact de ladite première face 10 de ladite première couche et ladite deuxième couche est adhérente à ladite deuxième face de ladite première couche. L'électrode est composée de l'empilement du support de la première couche contenant la matière active et de la deuxième couche polymère.

15 Selon une deuxième forme d'exécution de l'invention, ledit support est inclus dans ladite première couche et ladite deuxième couche est adhérente à ladite première face et à ladite deuxième face de ladite première couche. Par exemple le support peut être placé au centre de la première 20 couche dont chacune des deux faces est recouverte de la deuxième couche polymère.

La présente invention a aussi pour objet un supercondensateur comportant une électrode dans laquelle la première couche contient une matière électrochimiquement 25 active choisie parmi le charbon actif et un oxyde d'un métal de transition, comme l'iridium ou le ruthénium, et une deuxième couche constituée de polyfluorure de vinylidène. Une telle électrode convient plus particulièrement à un supercondensateur à électrolyte organique. Le 30 supercondensateur comporte au moins une électrode selon l'invention mais il peut tout aussi bien comporter à la fois une électrode et une contre-électrode selon l'invention.

La présente invention a encore pour objet un générateur électrochimique comportant une électrode dans laquelle la première couche contient une matière électrochimiquement active choisie parmi les matériaux susceptibles d'intercaler un cation alcalin et une deuxième couche constituée de polyfluorure de vinylidène. Une telle électrode est plus particulièrement destinée à être utilisée dans un générateur électrochimique au lithium. Le générateur électrochimique peut comporter une électrode, anode ou cathode, selon l'invention et une contre-électrode de type classique; il contient en outre un électrolyte non aqueux composé d'un sel de lithium dans un solvant organique. Mais le générateur électrochimique peut aussi comporter à la fois une cathode et une anode selon l'invention placée face à face, de telle sorte que la deuxième couche de chacune des électrodes se trouve en contact. L'épaisseur de la deuxième couche sur chacune des électrodes est ajustée en conséquence.

Dans le cas d'un générateur électrochimique au lithium, le matériau susceptible d'intercaler un ion lithium est par exemple du graphite ou du coke lorsqu'il s'agit d'une anode ou bien un oxyde lithié ou non lithié d'un métal de transition, comme le manganèse, le vanadium, le nickel, le cobalt, chrome ou titane pour une cathode.

L'utilisation d'une électrode selon la présente invention permet de supprimer le séparateur en tant que composant distinct, tout en constatant au niveau du couple électrochimique une percolation ionique et une tenue mécanique améliorées. La deuxième couche peut atteindre une porosité élevée et ainsi retenir une quantité d'électrolyte suffisante pour assurer une durée de vie maximale au générateur ou au supercondensateur. L'emploi d'une telle électrode est compatible avec la plupart des solvants d'électrolyte non aqueux.

L'électrode selon la présente invention permet d'augmenter la fiabilité des générateurs ou des supercondensateurs qui la contiennent, et d'améliorer leurs performances volumique et massique.

- 5 La présente invention a également pour objet un procédé de fabrication d'une électrode pour générateur électrochimique ou supercondensateur à électrolyte liquide non-aqueux, comprenant une première couche contenant la matière électrochimiquement active et une deuxième couche  
10 microporeuse constituée d'un matériau polymère. Ledit procédé comporte les étapes suivantes:
- on réalise ladite première couche,
  - ladite première couche est recouverte d'un film de solution dudit polymère dans un solvant volatil,
  - 15 - ledit film est ensuite mis en contact avec un premier non-solvant volatil miscible avec ledit solvant,
  - ladite électrode est enfin séchée pour éliminer ledit solvant et ledit non-solvant.

Ledit solvant est un solvant organique choisi parmi  
20 la cyclohexanone, le dichlorométhane, la diméthylacétamide (DMA), la diméthylformamide (DMF), l'hexaméthylphosphoramide (HMP), la diméthylsulfoxyde (DMSO), le triéthylphosphate (TEP), la 1-méthyl-2-pyrolydone ou N-méthylpyrrolidone (NMP) et leurs mélanges. On utilise de préférence un solvant  
25 organique dans lequel le polymère se dissout sans difficultés et qui peut être facilement éliminé par chauffage à une température modérée sans risque d'endommager la matière active.

Le polymère choisi est mis en solution concentrée dans  
30 ce solvant. La concentration en polymère ne doit pas être trop élevée car c'est l'un des paramètres qui conditionne la porosité de la deuxième couche; il est préférable que la solution contienne au moins 50% de solvant.

Selon une variante de réalisation ladite solution comprend en outre un non-solvant dans une proportion insuffisante pour provoquer la précipitation du polymère. On entend par non-solvant, un liquide dans lequel le polymère 5 n'est pas soluble (non-solvant fort) ou est très peu soluble (non-solvant faible) à la température d'opération. Dans le cas où le non-solvant choisi est l'eau pure ou en mélange, cette température est comprise entre 5°C et 80°C. La présence d'une faible quantité d'un non-solvant faible 10 favorise l'organisation tridimensionnelle du polymère lors de sa précipitation.

Le polymère en solution est déposé à la surface de la première couche de l'électrode par une méthode connue comme l'immersion, l'enduction, la pulvérisation, etc... Cette 15 surface présente des irrégularités et une certaine porosité qui sont comblées par la solution et facilite l'accrochage de la deuxième couche.

Selon une variante de mise en oeuvre du procédé de l'invention, la première couche est imprégnée 20 superficiellement d'un agent mouillant avant d'être recouverte dudit film de solution de polymère. Cet agent mouillant est par exemple un solvant organique volatil.

Le film de solution de polymère est ensuite mis en contact avec le non-solvant. Le solvant est alors remplacé 25 par le non-solvant avec lequel il est miscible, ce qui provoque la précipitation du polymère. La récupération ultérieur du solvant extrait par le non-solvant est facilitée. Si le non-solvant choisi est l'eau, le procédé selon l'invention a l'avantage de ne pas être polluant pour 30 l'environnement et de faciliter le recyclage des solvants.

Ledit premier et/ou ledit deuxième non-solvant sont choisis parmi l'eau, l'éthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), l'éthylène glycol, le glycérol, l'acétone, le carbonate de propylène (PC), le dichlorométhane, l'acétate d'éthyle, le butanol, le 35 pentanol, l'acétonitrile et leurs mélanges.

Un film de polymère solide recouvre alors la surface de l'électrode. Il suffit d'évaporer par chauffage modéré le non-solvant, et éventuellement une partie du solvant résiduel, pour obtenir l'électrode selon l'invention. On 5 peut réitérer les étapes du procédé plusieurs fois si on souhaite obtenir une deuxième couche plus épaisse.

Selon une autre variante, le procédé comporte en outre une étape de réticulation dudit polymère après séchage de ladite électrode, ladite solution contenant un agent de 10 réticulation. Cette étape supplémentaire s'avère nécessaire pour certaines applications où une tenue mécanique élevée du séparateur est requise.

Le procédé de réalisation d'une électrode selon l'invention se compose d'opérations simples et permet la 15 fabrication en continu de tous les constituants du couple électrochimique. En supprimant l'étape de découpe du séparateur en tant que composant, on évite les pertes de matières qui résultent habituellement des chutes de découpe, ainsi on minimise la quantité de matière perdue. Le coût de 20 fabrication de l'électrode selon la présente invention est par conséquent inférieur à celui d'une électrode de l'art antérieur associée à un séparateur classique. En limitant le nombre d'opérations, on obtient un ensemble électrode-séparateur dont la réalisation est plus simple et 25 plus fiable que par les procédés connus.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront à la lecture des exemples suivants de modes de réalisation, donnés bien entendu à titre 30 illustratif mais nullement limitatif, en référence au dessin annexé sur lequel:

- la figure 1 représente une vue en coupe éclatée d'un générateur électrochimique au lithium de type bouton selon l'art antérieur,
- la figure 2 représente une vue schématique partielle 35 en coupe d'une électrode selon la présente invention,

- la figure 3 est analogue à la figure 1 pour un générateur électrochimique au lithium comportant une électrode selon la présente invention,

5 - la figure 4 montre les courbes d'évolution au cours du cyclage de la capacité C (en mAh/g) restituée par un générateur selon l'invention et d'un générateur de l'art antérieur en fonction du nombre de cycles effectués,

10 - la figure 5 montre les courbes d'évolution au cours du cyclage de la capacité F (en Farads) déchargée par un supercondensateur selon l'invention.

- la figure 6 est une photo par microscopie électronique ( $0,5\text{cm}=1\mu\text{m}$ ) montrant la surface de la première couche de l'électrode,

15 - la figure 7 est une photo par microscopie électronique ( $1\text{cm}=1\mu\text{m}$ ) montrant la surface de la deuxième couche de l'électrode selon l'invention.

#### EXEMPLE 1

Afin de pouvoir tester une électrode de l'art antérieur, on réalise un générateur électrochimique 1 au lithium de type bouton tel que représenté sur la figure 1.

L'électrolyte est une solution d'un mélange de sels de lithium dans un solvant non-aqueux. Le solvant non-aqueux se compose de 20% de carbonate de propylène (PC), 20% de carbonate d'éthylène (EC) et de 60% de carbonate de diméthyle (DMC) dans lequel est dissous un mélange de sels de lithium composé de trifluorométhanesulfonimide de lithium  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  (LiTFSI) à la concentration de 1,5M et de perchlorate de lithium  $\text{LiClO}_4$  à la concentration de 0,1M.

30 L'électrode positive 2 est composée d'un collecteur de courant sur lequel est déposée une couche constituée de 90% en poids de graphite mélangé à un liant polymère PVDF. L'électrode est séchée à 110°C puis elle est imprégnée d'électrolyte et laminée à chaud, avant d'être déposée dans la coupelle 3 du générateur.

Le séparateur 4 est constitué d'une feuille de polypropylène de porosité 45%, d'épaisseur 50 $\mu\text{m}$  et de diamètre 22mm, qui a pour référence commerciale "CELGARD 2502". Le séparateur est imprégné d'électrolyte et 5 déposé sur l'électrode positive 2.

L'électrode négative 5 est une pastille de lithium métallique de diamètre 14mm. Une cale en inox 6 assure la reprise du courant et un ressort 7 maintient le contact entre les différents éléments du générateur. L'ensemble est 10 recouvert par un couvercle 8 et un joint 9 assure l'étanchéité du générateur.

Le générateur 1 est cyclé entre 0 et 2 Volts à un courant de 20mA/g de graphite. La figure 4 montre la courbe de décharge 42 du générateur 1 de l'art antérieur. La 15 capacité initiale est de 240mAh/g de graphite. Après 25 cycles, elle n'est plus que de 150mAh/g, soit une baisse de capacité de 37,5%.

#### EXEMPLE 2

Afin de pouvoir tester une électrode selon la présente 20 invention, on réalise un générateur électrochimique 31 de type bouton tel que représenté en coupe éclatée sur la figure 3, comportant une électrode 32 selon l'invention.

On peut voir sur la figure 2 une vue partielle en coupe de la partie II de l'électrode 32. L'électrode 32 est 25 composée d'un collecteur de courant 23 en feuillard de cuivre sur l'une des deux faces duquel est déposée une première couche 24 à partir d'une pâte constituée d'au moins 90% en poids de graphite mélangé à 10% d'un liant polymère PVDF. L'électrode est séchée à 110°C puis elle est laminée à 30 chaud. Sa surface est visible sur la figure 6.

La fabrication de la seconde couche 25 de l'électrode 32 comporte les opérations suivantes. On enduit la face de la première couche 24 opposée au collecteur de courant 23 par une solution contenant 12,5% en poids de PVDF 35 et 87,5% de TEP de manière à déposer un film de solution sur

sa surface. Après égouttage, l'électrode est plongée pendant 20 minutes dans l'eau qui est un non-solvant fort afin de provoquer la précipitation du polymère. L'électrode est ensuite séchée à l'air, d'abord à 35°C puis à 120°C, pour 5 enlever toute trace d'eau. On obtient une couche de PVDF solide d'épaisseur 50µm et de porosité 75%, fortement adhérente à la première couche. Sa résistivité est environ cinq fois plus faible que celle du séparateur mentionné dans l'exemple 1. Sa surface est visible sur la figure 7.

10 L'électrode 32 préparée précédemment est imprégnée d'un électrolyte de même composition que celui décrit dans l'exemple 1 ce qui provoque le gonflement de la deuxième couche. Elle est disposée dans la coupelle 3 de telle sorte que le collecteur de courant 23 se trouve au contact de la 15 coupelle 3. Une anode 5 de lithium métallique est placée par dessus directement au contact de la deuxième couche 25. Une cale en inox 6 assure la reprise du courant et un ressort 7 maintient le contact entre les différents éléments du générateur. L'ensemble est recouvert par un couvercle 8 et 20 un joint 9 assure l'étanchéité du générateur.

Le générateur 31 est cyclé entre 0 et 2 Volts à un courant de 20mA/g de graphite. La figure 4 montre la courbe de décharge 41 du générateur 31 selon l'invention. La capacité initiale est de 350mAh/g de graphite. Après 25 50 cycles, elle est de 300mAh/g, soit une baisse limitée à 14,3%. Initialement la capacité du générateur 31 selon l'invention est supérieure de 46% par rapport à celle du générateur 1 de l'art antérieur décrit dans l'exemple 1, et cette valeur se maintient pendant plus de 50 cycles.

### 30 EXEMPLE 3

Afin de pouvoir tester une électrode selon la présente invention, on réalise un générateur électrochimique analogue à celui de l'exemple 2 mais dont la deuxième couche de l'électrode positive est réalisée de la manière suivante.

On enduit la face de la première couche par une solution de 9,1% en poids de PVDF, de 54,5% de NMP et de 36,4% d'éthanol de manière à déposer un film de solution sur sa surface. Après égouttage, l'électrode est plongée dans de 5 l'eau portée à 80°C, elle est ensuite séchée à l'air à 35°C. On obtient une couche de PVDF solide de porosité 25%.

#### EXEMPLE 4

Afin de pouvoir tester une électrode selon la présente invention, on réalise un supercondensateur de type bouton 10 comportant une électrode selon l'invention. L'électrode est composée d'un collecteur de courant qui est une feuille d'aluminium d'épaisseur 20µm sur l'une des deux faces duquel est enduite à l'aide d'une raclette une première couche d'une pâte constituée de 80% en poids de charbon actif de 15 référence commerciale "SX ULTA NORIT" mélangé à 20% d'un liant polymère PVP en solution aqueuse. L'électrode est séchée pendant une heure à 110°C puis elle est laminée à chaud. La première couche est alors superficiellement imprégnée d'un agent mouillant, composé d'un mélange 20 équivolumique d'éthanol et de PC. Ceci permet en outre de faciliter l'élimination des bulles d'air et de limiter la pénétration du PVDF dans l'électrode.

La réalisation de la seconde couche comporte les opérations suivantes. Sur la surface de la première couche, 25 on étale à l'aide d'une tournette (disque tournant) une solution contenant 9,5% en poids de PVDF, 40% de NMP et 50,5% de PC qui est un non-solvant faible. On trempe l'électrode pendant 15 à 20 minutes dans l'eau provoquant la précipitation du polymère. L'électrode est séchée à l'air à 30 35°C puis 110°C pour enlever toute trace d'eau et de solvants. On obtient alors une couche de PVDF de 50µm d'épaisseur et de porosité 50%, indissociable de la première couche.

L'électrode préparée précédemment est associée à une contre-électrode qui lui est analogue mais ne comporte pas de deuxième couche. L'électrolyte est un mélange de PC et de tétrafluoroborate d'éthylammonium Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> à une 5 concentration de 1M.

Le supercondensateur est déchargé à plusieurs reprises à un courant de 1mA/g de charbon actif. La figure 5 montre l'évolution de la capacité (courbe 51) au cours du cyclage du supercondensateur selon l'invention. On constate une 10 excellente stabilité de la capacité sur plus de 1000 cycles.

#### EXEMPLE 5

Afin de pouvoir tester une électrode selon la présente invention, on assemble un supercondensateur de type bouton analogue à celui décrit dans l'exemple 3, mais comportant 15 deux électrodes selon l'invention placées face à face de telle sorte que la deuxième couche de chacune des électrodes soient en contact. Dans ce cas l'épaisseur de la deuxième couche de chaque électrode est de 20µm. La présence de la deuxième couche améliore la tenue mécanique de chacune des 20 électrodes. De plus la quantité de polymère utilisé put être minimisée par rapport au cas où le séparateur est porté par une seule électrode. Ici l'épaisseur totale des deuxièmes couches n'est que de 40µm.

Bien entendu la présente invention n'est pas limitée 25 aux modes de réalisation décrits et représentés, mais elle est susceptible de nombreuses variantes accessibles à l'homme de l'art sans que l'on ne s'écarte de l'esprit de l'invention. En particulier, on pourra sans sortir du cadre de l'invention utiliser pour réaliser la première couche 30 toute matière électrochimiquement active d'électrode connue et tout liant polymère usuel. L'électrode selon l'invention peut être assemblée dans des éléments électrochimiques de forme géométrique et de dimension variées: cylindrique, prismatique, etc....

REVENDICATIONS

- 1./ Electrode pour générateur électrochimique ou supercondensateur à électrolyte liquide non-aqueux, électrode comprenant une première couche poreuse électroniquement conductrice, ladite première couche comportant au moins une première face recouverte d'une deuxième couche microporeuse constituée d'un matériau polymère, caractérisée en ce que ladite deuxième couche est réalisée par coagulation dudit polymère à partir d'une solution dudit polymère imprégnant ladite première face.
- 2./ Electrode selon la revendication 1, dans laquelle le volume poreux de ladite deuxième couche est compris entre 30% et 95%.
- 3./ Electrode selon l'une des revendications 1 et 2, dans laquelle l'épaisseur de ladite deuxième couche est comprise entre 10 $\mu$ m et 100 $\mu$ m.
- 4./ Electrode selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle ladite deuxième couche est constituée d'un matériau polymère choisi parmi le polyfluorure de vinylidène, le polychlorure de vinyl, le polyméthylmétacrylate, l'acétate de cellulose, une polysulfone, un polyéther, une polyoléfine, et leurs copolymères.
- 5./ Electrode selon l'une des revendications 1 à 3, dans laquelle ladite deuxième couche est constituée d'un matériau polymère qui est un alliage du polyfluorure de vinylidène avec un polymère choisi parmi une polysulfone, le polyméthylmétacrylate, le polyvinylpyrrolidone, et les copolymères de polyfluorure de vinylidène et de polytétrafluorure d'éthane, de polyfluorure de vinylidène et d'hexafluorure de propylène, de vinylacétate et de vinylalcool.

- 6./ Electrode selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle ladite deuxième couche contient en outre un agent mouillant dans une proportion inférieure à 10% en poids dudit polymère.
- 5 7./ Electrode selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle ledit matériau polymère constituant ladite deuxième couche est réticulé.
- 8./ Electrode selon l'une des revendications précédentes, comprenant en outre un support conducteur de courant.
- 10 9./ Electrode selon la revendication 8, dans laquelle ledit support est situé au contact de ladite première face de ladite première couche et ladite deuxième couche est adhérente à ladite deuxième face de ladite première couche.
- 15 10./ Electrode selon la revendication 8, dans laquelle ledit support est inclus dans ladite première couche et ladite deuxième couche est adhérente à ladite première face et à ladite deuxième face de ladite première couche.
- 20 11./ Supercondensateur comportant une électrode selon l'une des revendications 1 à 8, dans laquelle ladite première couche contient une matière électrochimiquement active choisie parmi le charbon actif et un oxyde d'un métal de transition, et ladite deuxième couche est constituée de polyfluorure de vinylidène.
- 25 12./ Générateur électrochimique comportant une électrode selon l'une des revendications 1 à 8, dans laquelle ladite première couche contient une matière électrochimiquement active choisi parmi les matériaux susceptibles d'intercaler un cation alcalin, et ladite deuxième couche est constituée d'un matériau polymère qui est le polyfluorure de vinylidène.

13./ Procédé de fabrication d'une électrode selon l'une des revendications 1 à 8, comportant les étapes suivantes:

- on réalise ladite première couche,
- on recouvre ladite première couche d'un film de solution dudit polymère dans un solvant volatil,
- ledit film est ensuite mis en contact avec un premier non-solvant volatil miscible avec ledit solvant,
- ladite électrode est enfin séchée pour éliminer ledit solvant et ledit non-solvant.

10 14./ Procédé de fabrication d'une électrode selon la revendication 11, dans lequel ledit solvant est un solvant organique choisi parmi la cyclohexanone, le dichlorométhane, la diméthylacétamide, la diméthylformamide, l'hexaméthylphosphoramide, la diméthylsulfoxyde, le  
15 triéthylphosphate, la N-méthylpyrrolidone et leurs mélanges.

15./ Procédé de fabrication d'une électrode selon l'une des revendications 11 et 12, dans lequel ladite solution comprend en outre un deuxième non-solvant dans une proportion insuffisante pour provoquer la précipitation du  
20 polymère.

16./ Procédé de fabrication d'une électrode selon l'une des revendications 11 à 13, dans lequel ledit premier et/ou ledit deuxième non-solvant sont choisis parmi l'eau, l'éthanol, l'éthylène glycol, le glycérol, l'acétone, le  
25 carbonate de propylène, le dichlorométhane, l'acétate d'éthyle, le butanol, le pentanol, l'acetonitrile et leurs mélanges.

17./ Procédé de fabrication d'une électrode selon l'une des revendications 11 à 14, dans lequel ladite première couche  
30 est imprégnée superficiellement d'un agent mouillant avant d'être recouverte dudit film de solution dudit polymère.

18./ Procédé de fabrication d'une électrode selon l'une des revendications 11 à 15, comportant en outre une étape de réticulation dudit polymère après séchage de ladite électrode, ladite solution contenant un agent de 5 réticulation.

1/3

FIG. 1

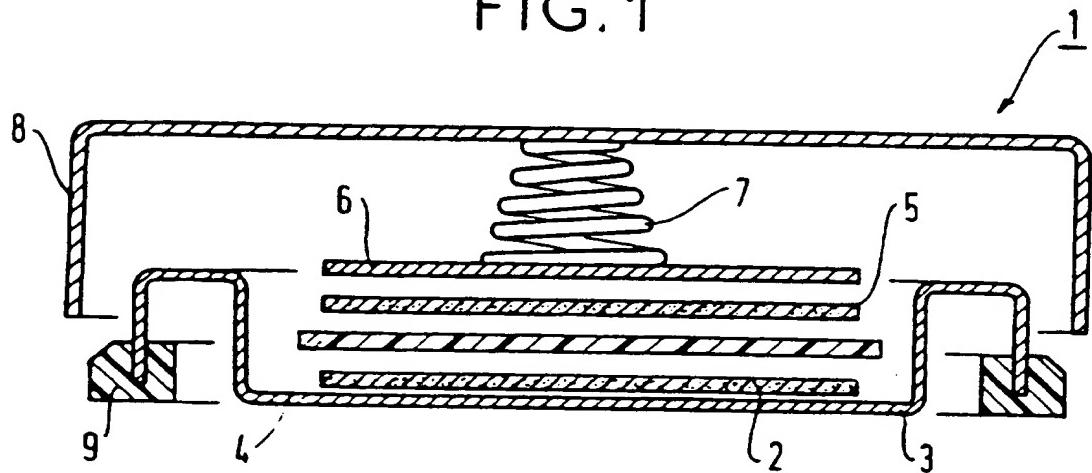


FIG. 2

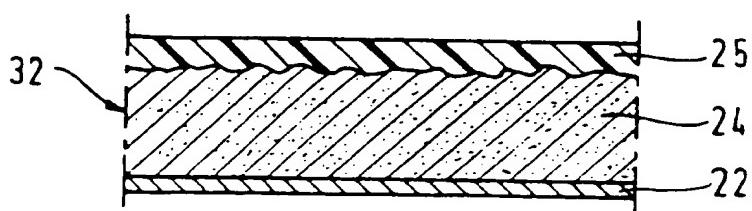
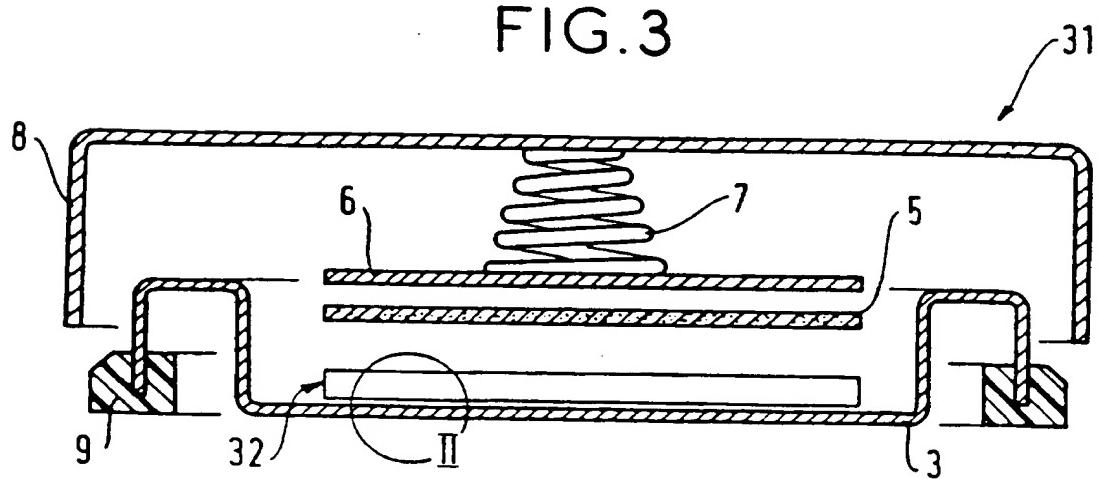


FIG. 3



2 / 3

FIG. 4

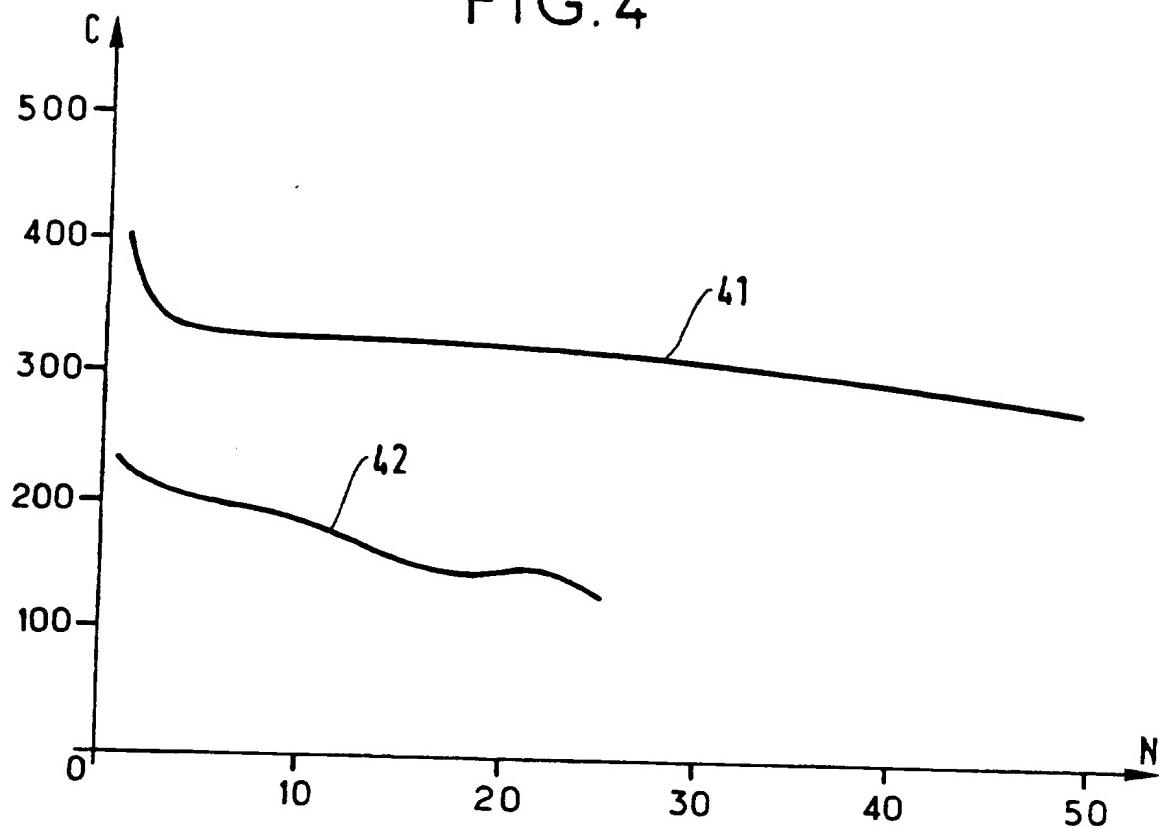
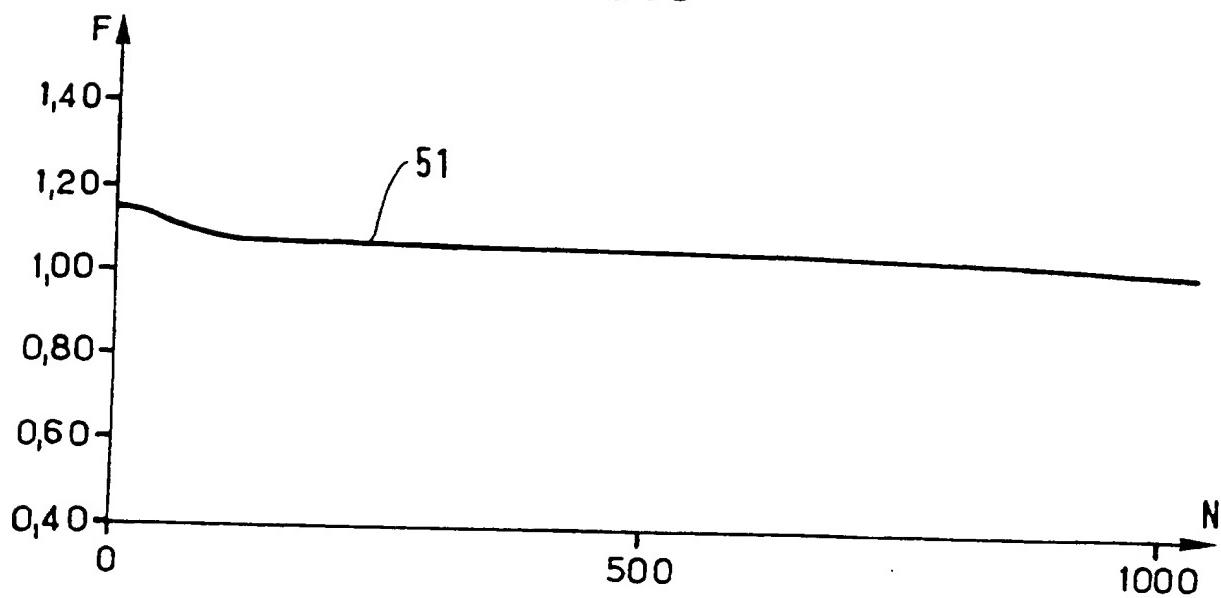


FIG. 5



3/3

FIG. 6

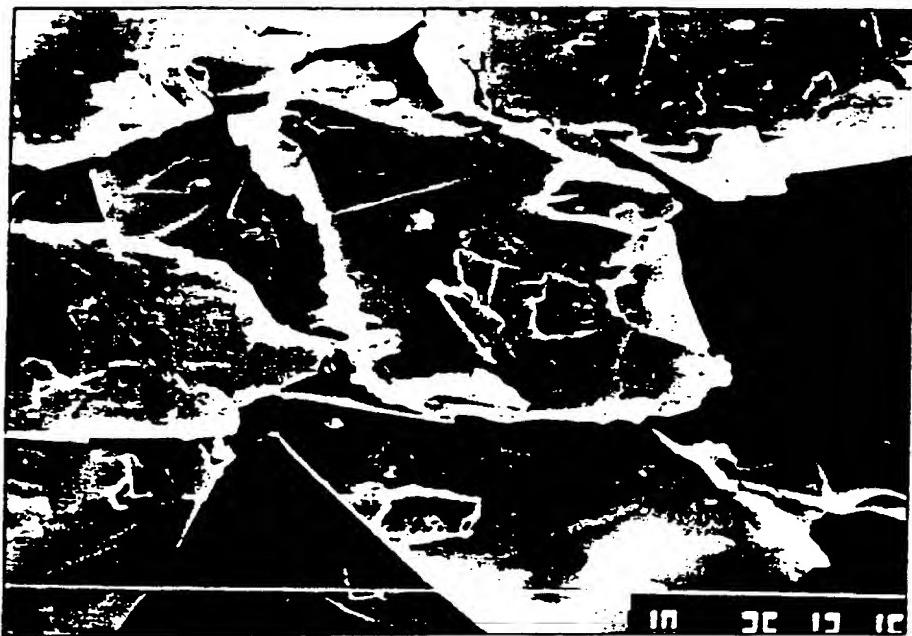


FIG.7

